

氏 名	松本 猛
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	理 学
学位授与番号	博甲第3642号
学位授与の日付	平成20年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on Effects of Microenvironmental Changes on the Proton and Hydride Transfer Reactions (プロトン及びヒドリド移動反応に及ぼす微視的環境変化の影響に関する研究)
論文審査委員	教授 山本 峻三 教授 本水 昌二 准教授 末石 芳巳

学位論文内容の要旨

本研究の目的はプロトンおよびヒドリド移動反応に及ぼす微視的環境変化の効果を検討することである。具体的にはプロトン移動反応の平衡定数に及ぼす混合溶媒の複雑な溶媒効果を因子特異的に、定量的に評価すること、並びにヒドリド移動反応の速度に及ぼすシクロデキストリンとイオン性界面活性剤の効果及び両者の複合効果を解明することである。4級アンモニウム塩の α -水素は強い塩基で引き抜かれてイリドを与えることはよく知られている。本研究では1-Phenacylquinolinium bromide (Q^+CH_2COPh)といくつかの3級アミンとジアミン (Triethylamine (TEA), *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine (TMED), *N,N,N',N'*-Tetramethylpropane diamine (TMPD), *N,N,N',N'*-Tetramethylbutanediamine (TMBD), 1,8-Bis (dimethylamino)naphthalene (DMAN)) との間のプロトン移動平衡反応の平衡定数をAcetonitrile (AN) 中とAN- Tetrahydrofuran (THF) およびAN- Ethanol (EtOH) 混合溶媒中で測定した。AN 中で Q^+CH_2COPh にアミン (B) を加えるとイリドが生成する (反応(1))。



この研究の結果、イリド生成反応の平衡定数がAN-EtOH混合系で複雑な溶媒効果を示すことを見出し、これを極性効果と水素結合効果に分離することにより解明した。

次に、Cyclodextrin (β -CDと γ -CD) と界面活性剤 (Sodium dodecyl sulfate (SDS), Dodecyl trimethylammonium bromide (DTAB), Tetradecyl trimethylammonium bromide (TTAB), Hexadecyl trimethylammonium bromide (HTAB)) を含む媒体中でMethylene blue (MB^+) と1-Benzyl- 1,4-dihydronicotinamide (BNAH) の間のヒドリド移動反応の速度論的研究を行った。この研究の結果、 β -CDおよび γ -CDとカチオン性界面活性剤の混合系での k_{obsd} の界面活性剤濃度への複雑な依存性はCD-BNAH, CD- MB^+ 包接錯体およびCD-Surfactant包接錯体 (β -CDの場合は1:1錯体, γ -CDの場合は1:1および1:2錯体) の形成とBNAHのミセルへの結合を考慮に入れたモデルにより合理的に説明できることを示した。

さらに、水溶液中ではアニオン性界面活性剤の添加により MB^+ の666 nmの吸光度が大きく変化すること注目し、 MB^+ とReduced nicotinamide-adenine dinucleotide (NADH) との間のヒドリド移動反応の速度に及ぼすアニオン性界面活性剤 (SDS, Sodium decyl sulfate (SDES), sodium tetradecyl sulfate (STS)) の添加効果を水溶液中で検討した。この研究の結果、 MB^+ の吸光度変化と速度定数の変化を対応させることによりアニオン界面活性剤の効果を四つの濃度領域に分けて考察することを提案し、特に従来不十分であったプレミセル領域における色素の挙動について解明した。

論文審査結果の要旨

申請者はプロトンおよびヒドリド移動反応に及ぼす微視的環境変化の効果を研究した。微視的環境変化には選択的溶媒和、色素-界面活性剤の相互作用などがあるが、複合する溶媒効果やプレミセル領域における現象など未解明な問題が残されている。これに対し申請者は、まず、1-Phenacylquinolinium bromide (Q^+CH_2COPh)といくつかの3級アミンとジアミンとの間のプロトン移動反応の平衡定数をAcetonitrile (AN)中とAN-TetrahydrofuranおよびAN-Ethanol混合溶媒中で測定した結果、イリド生成反応の平衡定数がAN-EtOH混合系で複雑な溶媒効果を示すことを見出し、これを極性効果と水素結合効果に分離することにより解明した。さらに、Cyclodextrin (β -CDと γ -CD)と界面活性剤を含む媒体中でMethylene blue (MB^+)と1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH)の間のヒドリド移動反応の速度論的研究を行った場合、 β -CDおよび γ -CDとカチオン性界面活性剤の混合系での擬一次速度定数の界面活性剤濃度への複雑な依存性はCD-BNAH, CD- MB^+ 包接錯体およびCD-Surfactant包接錯体 (β -CDの場合は1 : 1錯体, γ -CDの場合は1 : 1および1 : 2錯体)の形成とBNAHのミセルへの結合を考慮に入れたモデルにより定量的に説明できることを示した。最後に、水溶液中でアニオン性界面活性剤の添加により MB^+ の吸収スペクトルが大きく変化することに注目し、 MB^+ とReduced nicotinamide-adenine dinucleotide (NADH)との間のヒドリド移動反応の速度に及ぼすアニオン性界面活性剤 (Sodium dodecyl sulfate (SDS), Sodium dodecyl sulfate (SDES), sodium tetradecyl sulfate (STS))の添加効果を検討した。その結果、 MB^+ の吸光度変化と速度定数の変化を対応させることによりアニオン界面活性剤の効果を四つの濃度領域に分けて考察することを提案し、特に従来理解が不十分であったプレミセル領域における色素の挙動について解明した。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士学位論文に値するものと認定する。